

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-195553

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

HO1M 10/40  
HO1M 4/62  
// HO1M 4/02

(21)Application number : 10-301813

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD  
HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.10.1998

(72)Inventor: OKUDA MASAHISA  
HARA KENJI  
MASHITA KIYOTAKA

(30)Priority

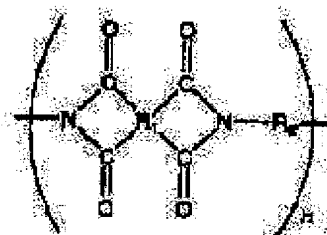
Priority number : 10296623    Priority date : 19.10.1998    Priority country : JP

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance service life characteristics at high temperature by including at least one selected additive from the group of a chelating agent, polyimide resin, chelate resin, ion exchanger, azoles, and its derivative in at least one of a positive electrode and a negative electrode.

**SOLUTION:** An additive contained in a positive electrode or a negative electrode is preferably contained by 0.01–10 vol.% to the volume of an active material of the positive electrode or the negative electrode. As a chelating agent used as the additive, ethylenediaminetetracetic acid is listed. Polyimide resin used is represented by the formula. (In the formula, R1 is a tetravalent organic group, and R2 is a divalent organic group). As chelate resin, resin having a functional group such as iminodiacetate group in a polymer substrate of styrene base is used. As an ion exchanger, a cationic exchange or an amphoteric ion exchange organic or inorganic exchanger is used. As azoles, imidazole is listed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-195553

(P2000-195553A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z 5 H 0 2 9

4/62

4/62

Z

// H 0 1 M 4/02

4/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-301813

(22) 出願日 平成10年10月23日 (1998.10.23)

(31) 優先権主張番号 特願平10-296623

(32) 優先日 平成10年10月19日 (1998.10.19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 奥田 昌久

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 原 賢二

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

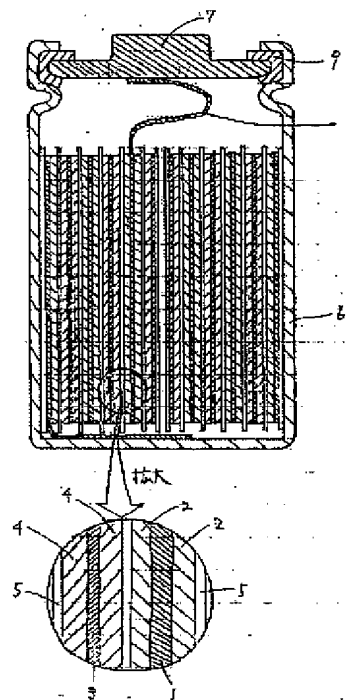
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムとマンガンを含む複合酸化物を正極活物質とする、非水電解液二次電池の高温におけるサイクル寿命特性を向上させる。

【解決手段】 正極又は負極の少なくともいずれか一方にキレート剤、ポリイミド樹脂、キレート樹脂、イオン交換体及びアゾール類とその誘導体の群から選ばれた少なくとも一つの添加剤を含有させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】化学式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  ( $x$ は $0.4 \leq x \leq 1.35$ 、 $y$ は $0.65 \leq y \leq 1$ )で示されるリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素粉末を活物質とする負極と、リチウム塩を溶解させた非水電解液を用いる非水電解液二次電池において、上記正極あるいは負極の少なくとも一方に、キレート剤、ポリイミド樹脂、キレート樹脂、イオン交換体及びアゾール類とその誘導体の群から選ばれた少なくとも一種の添加剤を含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】前記添加剤を正極あるいは負極の活物質に対してそれぞれ0.01~10体積%の割合で含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池に代表される有機電解液二次電池は、高エネルギー密度であるため、VTR一体型カメラ、ノート型パソコン、携帯電話などのポータブル機器に使用されている。なお、負極に金属リチウムやリチウム合金を用いるリチウム二次電池は、充電時にデンドライト状のリチウムが負極に析出し、正極と内部短絡を起こすなどの問題点がある。そして、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガニ酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )等の、リチウムと遷移金属との複合酸化物を正極用活物質として使用し、炭素材料を負極用活物質として使用した、非水電解液二次電池が開発された。

【0003】前記した各種の正極活物質の中でもマンガンを有した複合酸化物は、資源量が多くコストパフォーマンスに優れ、安全性も高いことなどから最近特に注目されている。ところが、化学式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  ( $x$ は $0.4 \leq x \leq 1.35$ 、 $y$ は $0.65 \leq y \leq 1$ )で示される複合酸化物を正極活物質として用いる場合には、充放電サイクル寿命が短いという問題点があった。特に、50℃以上の高温で使用された場合には、正極からマンガンを溶出し、サイクル寿命が短くなるという問題点が認められた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高温での寿命特性に優れた非水電解液二次電池を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記した課題を解決するために、第一の発明では、化学式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  ( $x$ は $0.4 \leq x \leq 1.35$ 、 $y$ は $0.65 \leq y \leq 1$ )で示されるリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な複合酸化物を活物質とする正極と、リ

チウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素粉末を活物質とする負極と、リチウム塩を溶解させた非水電解液を用いる非水電解液二次電池において、上記正極あるいは負極の少なくとも一方に、キレート剤、ポリイミド樹脂、キレート樹脂、イオン交換体及びアゾール類とその誘導体の群から選ばれた少なくとも一種の添加剤を含有することを特徴とする。

【0006】第二の発明では、前記添加剤を正極あるいは負極の活物質に対してそれぞれ0.01~10体積%の割合で含有することを特徴とする。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な正極および負極を用いた非水電解液二次電池について具体的に説明する。

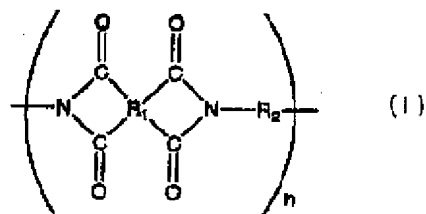
## 【0008】1. 正極または負極への添加剤

本発明では、上記した正極又は負極の少なくともいずれか一方に、キレート剤、ポリイミド樹脂、キレート樹脂、イオン交換体及びアゾール類とその誘導体の群から選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴としている。キレート剤としては、マンガニオンとキレート化合物を形成するものなら、ほとんどのものが使用可能である。すなわち、エチレンジアミン四酢酸、1,2-ジヒドロキシアントラキノン-3-イル-メチルアミノ-N, N'-二酢酸、5,5'-ジブロモピロガロールスルホフタレイン、1-(1-ヒドロキシ-2-ナフチルアゾ)-6-ニトロ-2-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウム塩、シクロ-トリス-[7-(1-アゾ-8-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸)]6ナトリウム塩、4-メチルアンペリフェロン-8-メチレンイミノ二酢酸、3-スルホ-2,6-ジクロロ-3',3''-ジメチル-4'-フクソン-5',5''-ジカルボン酸3ナトリウム塩、3,3'-ビス[N,N-ジ(カルボキシメチル)アミノメチル]チモールスルホンフタレイン、ナトリウム塩、7-(1-ナフチルアゾ)-8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸ナトリウム塩、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール、ピロカテコールスルホンフタレイン、3,3'-ビス[N,N-ジ(カルボキシメチル)アミノメチル]-オルソ-クレゾールスルホンフタレイン、2ナトリウム塩、などが可能である。

【0009】ポリイミド樹脂はマンガニオンとキレート化合物を形成でき、非水電解液に不溶なものなら使用可能である。すなわち、一般的に、構造式(1)で表されるものであり、例えば4,4'-オキシジ-p-フェニレンピロメリトイミド/4,4'-メチレン-ビスベンゼンピロメリトイミド共重合体(構造式(2))、ポリ4,4'-オキシジ-p-フェニレンピロメリトイミド(構造式(3))などが挙げられる。

## 【0010】

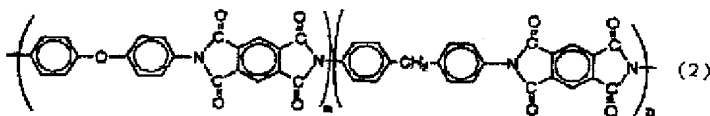
## 【化1】



(式中R<sub>1</sub>は4価の有機基を示し、R<sub>2</sub>は2価の有機基を示す。)

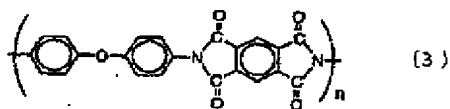
【0011】

\*10\*【化2】



【0012】

【化3】



【0013】キレート樹脂はマンガンイオンとキレート化合物を形成でき、非水電解液に不溶なものなら使用可能である。すなわち、スチレン系、アクリル系、フェノール系等の高分子基体にイミノ二酢酸基、ポリアミン基、チオール基、ジチオカルバミド酸基、アミノメチルホスホン酸基、オキシム基などの官能基を付与させたものを用いることができる。

【0014】イオン交換体はマンガンイオンとキレート化合物を形成でき、非水電解液に不溶なものなら使用可能であり、陽イオン交換タイプ又は両性イオン交換タイプの有機質あるいは無機質交換体を用いることができる。有機質イオン交換体としては、ジビニルベンゼンで架橋したポリスチレンなどの母体合成樹脂に酸性水酸基、カルボキシル基、スルホン基などが共有結合したものである。無機質交換体としては、酸性白土、合成ゼオライト、バームチット、タングステン酸ジルコニウムなどがある。

【0015】アゾール類は五原子複素環で環内にある異原子を2個以上有し、前記異原子のうち少なくとも1個は窒素原子である、以下のものが使用可能である。異原子が2個のものとして、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾールなどがある。異原子が3個のものとしては、1,2,3-トリアゾール、1,2,5-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、1,3,4-トリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チア

ジアゾールなどがある。異原子が4個のものとしては、1,2,3,4-テトラゾール、1,2,3,4-オキサトリアゾール、1,2,3,4-チアトリアゾール、1,2,3,5-テトラゾール、1,2,3,5-オキサトリアゾール、1,2,3,5-チアトリアゾールなどがある。

【0016】2. 正極の作製

平均粒径が10 $\mu$ mのLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、平均粒径が3 $\mu$ mの炭素粉末、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(商品名:KF#1120、呉羽化学工業(株)製、以下、PVDFと略す)とを86:8.6:5.4の重量比率で、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略す)に分散させてスラリーを作製する。前記した、キレート剤、ポリイミド樹脂、キレート樹脂、イオン交換体及びアゾール類等はスラリー中に添加して、充分に混練して使用した。このスラリーを厚みが20 $\mu$ mのアルミニウム箔(正極集電体1)の両面にロールtoロール法転写により塗布し、乾燥した後、プレスして一体化する。その後、幅が54mm、長さが450mmに切断して短冊状の正極を作製した。なお、正極活物質としては、化学式Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(xは0.4 $\leq$ x $\leq$ 1.35、yは0.65 $\leq$ y $\leq$ 1)で示されるリチウムとマンガンを含む複合酸化物を用いることができる。例えばLiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>、Li<sub>7</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、Li<sub>5</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub>などが使用可能である。また、Li、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Mo、W、Zn、B、Mgから選ばれる少なくとも1種類以上の金属であり、前記したリチウムマンガン複合酸化物のマンガンサイトまたはリチウムサイトを置換したものでも良い。

【0017】3. 負極の作製

リチウムイオンを吸蔵、放出が可能な平均粒径20 $\mu$ mの非晶質炭素、結着剤としてPVDFを重量比で92:8で混合し、そこへ分散溶媒となるNMPを適量加えて十分に混練し、分散させてスラリーにする。このスラリーを厚みが10 $\mu$ mの銅箔(負極集電体3)の両面にロールtoロール法転写により塗布し、乾燥した後、プレスして一体化する。その後、幅が56mm、長さが500mmの短冊状に切断

して負極を作製した。なお、負極用活物質としては、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な、グラファイト、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズなどの炭素材料も用いることができる。

#### 【0018】4. 電解液の作製

本発明に係る非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解させた非水電解液である。本発明で用いた非水電解液は、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)との混合溶媒(EC:DMC=1:2、ただし体積比で示す)に、電解質として $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/l}$ 溶解させたものである。なお、前記した溶媒以外にも、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状エステル、鎖状エステル、環状エーテル、鎖状エーテルなどが一般的に用いられている。すなわち、環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートなどが、鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどが、環状エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、3-メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、2-メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンなどが一般的に用いられている。鎖状エステルとしては、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸メチルなどが、環状エーテルとしては、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソランなどが一般的に用いられている。鎖状エーテルとしては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどが一般的に用いられている。そして、非水電解液として前記した各種の非水溶媒について、2種類以上を混合して使用することもできる。

【0019】一方、電解質として、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiOSo}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ なども一般的に用いられている。そして、これらの電解質は、2種類以上組み合わせることもできる。なお、これらの電解質は、何れも非水電解液中で解離して、 $\text{Li}^+$ イオン\*

を生ずるものであり、通常 $0.5\sim 2\text{mol/l}$ 、好ましくは $0.7\sim 1.5\text{mol/l}$ の範囲で非水電解液に含まれている。

#### 【0020】5. 電池の組立て及び試験

作製した短冊状の正極と負極とを、厚さが $25\mu\text{m}$ 、幅が $58\text{mm}$ のポリエチレン多孔膜からなるセパレータ5を介して渦巻き状に巻いて電極群を作製する。この電極群を電池缶6に挿入し、負極集電体3の端子を電池缶6の底部に溶接する。電池缶6内に、前記した混合電解液を $5\text{ml}$ 注液した。正極タブ端子8の一方を正極集電体1に溶接した後、正極タブ端子8の他方を正極キャップ7に溶接する。そして、正極キャップ7を絶縁性のガスケット9を介して電池缶6の上部に配置し、この部分をかしめて密閉し、直径が $18\text{mm}$ 、高さが $65\text{mm}$ の円筒型電池を作成した。ここで、正極キャップ7内には、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断機構(圧力スイッチ)と、この圧力よりも高い圧力で作動する安全弁が組み込まれている。作製した有機電解液二次電池は周囲温度 $25^\circ\text{C}$ 、 $4.2\text{V}$ の定電圧(ただし、制限電流 $300\text{mA}$ )で10時間充電した後、 $1\text{CmA}$ の定電流で終止電圧 $2.7\text{V}$ まで放電して初期の放電容量を確認した。その後、 $50^\circ\text{C}$ の恒温槽内で、電流値 $1\text{CmA}$ で放電(放電終止電圧 $2.7\text{V}$ )と、電流値 $0.5\text{CmA}$ での充電(充電終止電圧 $4.2\text{V}$ 、4時間)とを繰り返す寿命試験を実施した。そして、初期放電容量の80%以下の容量まで低下した時点寿命とし、そのサイクル数を表1に示した。

#### 【0021】

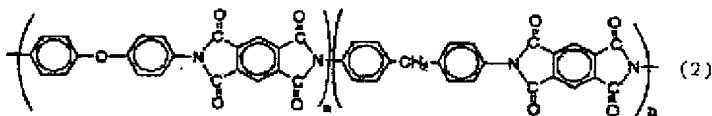
【実施例】以下、実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】(実施例1)正極にキレート剤として、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノールを添加した非水電解液二次電池を試験した。なお、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノールは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対して1体積%となるように添加した。

【0023】(実施例2)正極に、ポリイミド樹脂として、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の4,4'-オキシジ-p-フェニレンビロメリトイミド/4,4'-メチレン-ビスベンゼンビロメリトイミド共重合体(構造式(2))を添加した非水電解液二次電池を試験した。なお、前記ポリイミド樹脂の添加量は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対して2体積%である。

#### 【0024】

#### 【化4】



【0025】(実施例3)正極に、平均粒径 $20\mu\text{m}$ のポリアルキレンポリアミン型キレート樹脂(商品名:ダイヤイオンCR-20、三菱化学製)を添加した非水電解液二次電池を試験した。なお、前記キレート樹脂の添加量は

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対して0.5体積%である。

【0026】(実施例4)正極に、アンチモン系の無機イオン交換体(商品名:IXE-300、東亜合成製)を添加した非水電解液二次電池を試験した。なお、前記無機

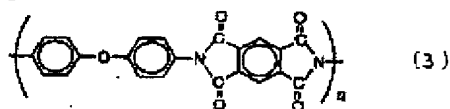
イオン交換体の添加量は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対して3体積%である。

【0027】(実施例5)正極に、アゾール類の5-アミノ-3-メルカプト-1,2,3-トリアゾールを添加した非水電解液二次電池を試験した。なお、前記無機イオン交換体の添加量は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対して1体積%である。

【0028】(実施例6)負極に、ポリイミド樹脂のポリ4,4'-オキシジ-p-フェニレンピロメリトイミド(構造式(3))を添加した非水電解液二次電池を試験した。なお、前記無機イオン交換体の添加量は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対して1体積%である。

【0029】

【化5】



【0030】(比較例1)正極及び負極に添加剤を加えていない非水電解液二次電池を試験した。これらの寿命試験結果を表1に示す。本発明を用いた(実施例1~6)の非水電解液二次電池は、(比較例1)の電池に比べて長寿命であり優れている。なお、本発明に係る非水電解液二次電池は、正極活物質から溶出したマンガンイオンをトラップすることができるため、負極へのマンガンの析出を抑制させることができ、寿命サイクルを大幅に改善できるものと考えられる。

\*

\*【0031】  
【表1】

試料	寿命サイクル数
実施例1	150
実施例2	200
実施例3	180
実施例4	175
実施例5	160
実施例6	185
比較例1	50

【0032】(実施例7~10)正極に、キレート剤として4-(2-ビリジルアゾ)レゾルシノールをそれぞれ0.005、0.01、10、15体積%含有した添加した非水電解液二次電池を試験し、結果を表2に示す。4-(2-ビリジルアゾ)レゾルシノールの含有量が多くなると、寿命サイクルは長くなる傾向を示すものの初期放電容量が低下する。したがって、前記キレート剤の含有量として、0.01~10体積%が好ましいことがわかる。本実施例では、キレート剤である4-(2-ビリジルアゾ)レゾルシノールの場合を示したが、他のポリイミド樹脂、キレート樹脂、イオン交換体及びアゾール類等についても同様の結果が得られた。

【0033】

【表2】

試料	キレート剤の添加量(体積%)	初期放電容量(mAh)	寿命サイクル数
実施例7	0.005	950	70
実施例8	0.01	949	140
実施例1	1	944	150
実施例9	10	932	160
実施例10	15	895	160

【0034】本発明に係る非水電解液二次電池は、電池の形状は円筒型に限定されず、コイン形や角型などであってもよい。

【0035】

【発明の効果】上述したように、リチウムとマンガンを含む複合酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池は、正極又は負極の少なくともいずれか一方にキレート剤、ポリイミド樹脂、キレート樹脂、イオン交換体及びアゾール類とその誘導体の群から選ばれた少なくとも一つを含有させたことにより、高温時におけるサイクル寿

命を大幅に改善することができるため優れている。

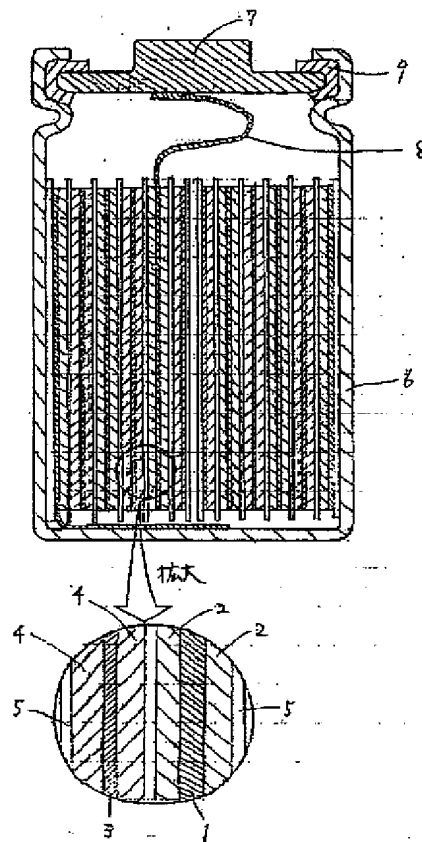
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施した円筒形リチウムイオン二次電池の断面図である。

【符号の説明】

1：正極集電体、2：正極活物質、3：負極集電体、4：負極活物質、5：セパレータ、6：電池缶、7：正極キャップ、8：正極タブ端子、9：ガスケット。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 真下 清孝  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社茨城研究所内

Fターム(参考) SH029 AJ00 AJ05 AK03 AL06 AM01  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
BJ02 BJ03 BJ14 DJ08 EJ11  
EJ12 HJ02 HJ07